

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭54-4947

⑪Int. Cl.² 識別記号
C 08 L 23/12
C 08 K 5/10 // CAM
(C 08 L 23/12
C 08 L 23/14)

⑫日本分類 庁内整理番号
25(1) C 111.82 7144-4J
25(1) A 295 7016-4J
7144-4J
7144-4J

⑬公開 昭和54年(1979)1月16日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ポリプロピレン樹脂組成物

⑮特 願 昭52-69860
⑯出 願 昭52(1977)6月15日
⑰發明者 鈴木敏夫
横浜市港南区日野町3564

⑱發明者 三木恭輔

横浜市戸塚区飯島町2661-9

⑲出願人 住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町1丁目2
番2号

明細書

1. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 結晶性プロピレンホモポリマー-100重量部(A)と、1種または2種以上の結晶性プロピレン系コポリマー-0.2~40重量部(B)と、ジベンジリデンソルビトール-0.1~1.0重量部(C)とを混合、混練してなるポリプロピレン樹脂組成物。

(2) 結晶性プロピレン系コポリマーが、エチレンを1~20重量%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマーである特許請求の範囲第(1)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(3) 結晶性プロピレン系コポリマーが、エチレンを1~40重量%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマーである特許請求の範囲第(1)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(4) 結晶性プロピレン系コポリマーが、エチレンを1~20重量%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマーである特許請求の範囲第(1)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

ムコポリマーと、エチレンを1~40重量%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマーとからなる特許請求の範囲第(1)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(5) エチレン・プロピレンブロックコポリマーの添加量が結晶性プロピレンホモポリマー-100重量部に対して0.2~10重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第(3)項または第(4)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

(6) ジベンジリデンソルビトール-5~30重量部とポリオレフィン系樹脂-100重量部とをあらかじめ混練した混合物(D)を、結晶性プロピレンホモポリマー-100重量部(A)と、1種または2種以上の結晶性プロピレン系コポリマー-0.2~40重量部(B)とに混合、混練してなるポリプロピレン樹脂組成物であって、ジベンジリデンソルビトールの添加量が結晶性プロピレンホモポリマー-100重量部に対して0.1~1.0重量部であるポリプロピレン樹脂組成物。

(7) ポリオレフィン系樹脂が、1種または2種以上

のオレフィンの重合によって得られるポリオレフィン樹脂、オレフィンとビニルモノマーとの共重合によって得られるポリオレフィン系樹脂の中から選ばれた1種または2種以上の樹脂である等許請求の範囲第(6)項記載のポリプロピレン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性にすぐれたポリプロピレン樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、主として結晶性プロピレンホモポリマーと、結晶性プロピレン系コポリマーと、ジベンジリデンソルビトールとからなる樹脂組成物に関するものであり、その目的とする所は透明性、光沢、腰の強さにすぐれ、幅広い成形加工性を有するポリプロピレンのフィルム・シード、フィルム・シートを熱成形して得た成形品、射出成形品、中空成形品等を得るためのポリプロピレン樹脂組成物を提供するところにある。

ポリプロピレンは水蒸気遮断性、耐熱性、衛生性、化学安定性にすぐれ、腰が強く軽量であることから食品包装容器等の用途に適している。しか

しながら、従来の樹脂を一度溶融可塑化して試形成品を得る方法、あるいはそれをさらに二次加工して成形品を得る方法では、不透明な成形品しか得られない。このため内容物を認識できない。ディスプレー効果に劣るなど包装容器としての価値を著しく減じている。

このような欠点に対し、透明ポリプロピレン成形品を得るための幾つかの方法が提案されている。その一つは融点以下の固相状態で成形する固相成形法である。これは溶融しないので球晶の成長がないこと、成形時に固相状態で延伸されるため球晶が一部破壊され配向結晶となることなどの理由で透明成形品が得られるとされている。しかし固相成形法は、既存の成形方法、成形機に幅広く適用できるものではなく、特殊な装置、成形機を必要とする。

固相成形によって球晶の成長を抑制できるが、大きくなってしまっている球晶を小さくすることはできず、延伸による配向の効果は上ほどの高倍率延伸でなければ期待できない。固相成形の効果

を充分にあげようとすると成形品の形状、形態に制限がある。また寸法精度、寸法経時変化に問題があり、成形温度以上の温度に耐えることはできないため、従来のポリプロピレン成形品に比較して耐熱性に劣る。

一方溶融状態での成形においても、高倍率の延伸をする、急冷する、延伸と急冷を組合せる等が透明性向上させる方法として知られている。しかし高倍率の延伸では得られる成形品の形状、精度が限定されるし、溶融状態での延伸では配向効果が小さい。また急冷法は樹脂を溶融状態から瞬時に冷却固化させなければ非晶状態を保てず、効果が出ない。これはポリプロピレンの結晶化速度、熱伝導率、比熱を考えると不可能に近く、また金型や冷却ロール等を室温以下に冷却しなければならないため結露等の問題があり、実用的ではない。

他方配合面ではポリプロピレンの結晶性を低くするために共重合樹脂の開発や、球晶を小さくするための添加剤、即ち造核剤の添加が試みられている。しかし結晶性を低下させて透明性の向上を

計れば、腰が強いという特徴は失われ、耐熱性も低下する。ポリプロピレンに造核剤を添加してもポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の高透明性プラスチックに比較するとその透明性はかなり劣る。さらに、熱成形用のポリプロピレンシートで、造核剤を使用して透明性の良いシートが得られたとしても、このシートを熱成形すると再び不透明になるという大きな欠点がある。

以上述べた如く、現在まで提案あるいは実施されてきた方法では、ポリプロピレンの透明成形品を得ることができないが、残留モノマーの衛生性に懸念のあるポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の代替として、これらの樹脂に匹敵する透明性を有し、しかも既存の成形法、成形機で成形しても高透明性を維持しうるポリプロピレン樹脂が強く望まれている。

かかる現状に鑑み我々は特殊な成形法を用いず、既存の成形方法、成形機により通常の成形条件で透明性のすぐれたポリプロピレン成形品を容易にかつ低廉に得ることを目的に継続研究を重ねた結

果、結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン系コポリマーとジベンジリデンソルビトールとから本質的になるポリプロピレン樹脂組成物は極めて透明性が良く、かつポリプロピレンの持つ他の特長はすべて維持することを見出し、更に検討を重ねて本発明に到達したものである。

なおポリプロピレンにジベンジリデンソルビトールを添加して透明性を改良する方法は公知であるが、ジベンジリデンソルビトールのみを添加したポリプロピレンは結晶化度が高く、融点付近でその力学的性質が急激に変化するため成形加工性が悪い。また透明性の点でも霞がかかった白っぽい感じがあり、本発明の樹脂組成物の様な澄んだ透明性を得ることが出来ない。

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は結晶性プロピレンホモポリマー（以下プロピレンホモポリマーと略す）100重量部と、結晶性プロピレン系コポリマー（以下プロピレンコポリマーと略す）0.2～40重量部と、ジベンジリデンソルビトール0.1～1.0重量部とから本質的になることを

特徴とする。本発明の樹脂組成物はプロピレンホモポリマー単独あるいはプロピレンホモポリマーにジベンジリデンソルビトール等の造核剤を添加した樹脂組成物に比較して透明性が一段と優れ、成形加工性が良い。特にシートの熱成形のように二次加工を行う場合であっても、白さのない澄んだ透明性を有する成形品を得られるが、このことは、今までに見出されていなかった。

プロピレンホモポリマーにプロピレンコポリマーを添加すると、プロピレンホモポリマー単独の場合よりも球晶径が顕著に小さくなる。所謂、造核剤を添加しても球晶径が小さくなるのが認められることから、プロピレンコポリマーには造核剤と同じ効果があり、透明性が向上する。

この理由はおおよそ次の様に考えられる。即ちプロピレンホモポリマー中に分散したプロピレンコポリマーは、化学構造が近似しており、相溶性が良く、均一に分散している。一方融点など熱力学的性質は異なるため、両者の混合融液中では、プロピレンホモポリマー中に不純物としてプロピレンコポリマーが分散していることになる。このため結

晶化においては、プロピレンコポリマーは結晶核を多数生じさせ、結晶造核剤として作用する。このプロピレンコポリマーの結晶造核作用とジベンジリデンソルビトールの結晶造核作用とが相まって従来のポリプロピレンに見られない高硬度透明性を生じさせると考えられる。

一方成形性については、プロピレンホモポリマーとプロピレンコポリマーとは力学的性質が異なり、特に融点付近での力学的性質の温度依存性が異なる。構造的には均質でありながら、力学的には多様性を持つ。結晶性プラスチックの成形の難しさは、主として融点付近での力学的性質の温度依存性が、非結晶性プラスチックに比較して大きいことに起因している。本発明の樹脂組成物は力学的には不均質で多様性を持ち、力学的性質の温度依存性がプロピレンホモポリマーと大きく異なる。このため成形性が著しく改善されていると考えられる。また造核剤を添加したプロピレンホモポリマーは、結晶化度が高くなることが大きな特徴であるが、結晶化度が高いと、力学的性質の温度依存性が大きくなり、成形性の点で好ましくない。この点に

おいても本発明の樹脂組成物は、造核剤添加のプロピレンホモポリマーより優れている。

¹字訂正
本発明で用いられる結晶性プロピレンホモポリマーは立体規則性重合で得られる主としてアイソタクチックポリマーからなるプロピレンホモポリマーである。結晶性プロピレン系コポリマーは、^成₁字訂正
プロピレンを主成分とし、他のα-オレフィン、ビニルモノマー、ジエンモノマーなどプロピレンと共に重合可能なモノマーとの立体規則性重合から得られる共重合体、あるいはプロピレンホモポリマーに他のα-オレフィン、ビニルモノマー、ジエンモノマーなどをグラフト重合した共重合体である。プロピレンコポリマーの添加量は、プロピレンコポリマー100重量部に対し0.2～40重量部である。0.2重量部より少ないと透明性に対する効果がなく、40重量部を越えると均一な混練が困難になりムラが生じる、剛性が低下し腰が弱くなるなど好ましくない。プロピレンコポリマーには大別してランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーの三種があり、特

に限定はしないが、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーが、経済性の点から有利である。

ランダムコポリマーでは、 α -オレフィンとプロピレンとのランダムコポリマーが好ましく、中でもエチレンを1~20重量%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマーには、球晶を小さくし結晶化度を適度に下げる作用があり、透明性、成形加工性の点で特に好ましい。エチレン・プロピレンランダムコポリマーのエチレン含量が1%以下では透明性改良の効果が現われず、エチレン含量が20%を越えると、プロピレンの結晶化が困難になり、このため透明性改良の効果が弱くなり、剛性も低下し、好ましくない。

ブロックコポリマーでは α -オレフィンとプロピレンとのブロックコポリマーが好ましく、中でもエチレンを1~40重量%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマーが特に好ましい。エチレン・プロピレンブロックコポリマーのエチレン含量が1%以下では透明性改良の効果が現われず、40%を越えるとエチレン部分の結晶化のため透

明性が悪化し好ましくない。

エチレン・プロピレンブロックコポリマーは球晶を小さくし、結晶化度を上げ、結晶化温度を高めるなど結晶造核剤としての効果が強く、プロピレンコポリマーの透明性を著しく改良する。この現象はエチレン・プロピレンブロックコポリマーの添加量がプロピレンホモポリマー100重量部に対し0.1~1.0重量部、より好ましくは1~5重量部のとき最も顕著である。

ブロックコポリマーをポリプロピレンに添加して透明性を改良することは、今まで我々以外の余人の思い及ばなかった事である。なぜなら、従来ブロックコポリマーはポリプロピレンの耐衝撃性を改善する目的で開発されたが、エチレン部分の結晶化のため白濁し透明なものは得られなかつたからである。しかしながら、我々はこのブロックコポリマーをプロピレンホモポリマーに添加すると、前述の如く結晶造核剤としての効果を発現し、透明性を著しく改善することを見出した。

プロピレンコポリマーは一種類の添加使用でも

充分の効果を上げられるが、ランダムコポリマーとブロックコポリマーとの二種類を併用すると、成形品の光沢、成形加工性、透明性に更に良い結果が得られる。特にエチレンを1~20重量%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマーとエチレンを1~40重量%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマーとの併用が好ましく、この場合ランダムコポリマーは1.0~3.0重量部、ブロックコポリマーは1~1.0重量部をプロピレンホモポリマー100重量部に添加するのが最も好ましい。

ジベンジリデンソルビトールはポリプロピレンの透明性改良剤として既に提案されている。ジベンジリデンソルビトールの適切な添加量はプロピレンホモポリマー100重量部に対して0.1~1.0重量部である。0.1重量部より少ないと透明性を改良する効果は認められない。1.0重量部を越えると透明性改良の効果は飽和し、1.0重量部を越えて添加することは無駄である。透明性改良のため、0.2~0.5重量部の添加がより好ましい。

またジベンジリデンソルビトールの分散性が悪いとムラが生じるが、これを防ぐ意味で、ジベンジリデンソルビトールを予めポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂に練込んだマスター・バッチを使用することもできる。この場合もジベンジリデンソルビトールの添加量は、プロピレンホモポリマー100重量部に対して0.1~1.0重量部、より好ましくは0.2~0.5重量部である。

本発明の樹脂組成物が、ジベンジリデンソルビトールのみを添加したポリプロピレンと異なる点は、霞のない澄んだ透明性が得られること、幅広い成形性を有すること、表面光沢が優れていること等である。

本発明の樹脂組成物によるシートまたはフィルムは、表面光沢に優れ、白さのない澄んだ透明性を有することが特徴である。ポリオレフィンの加工性の目安としてメルトイインデックス(ASTM D1238)が広く使用されているが本発明においては樹脂組成物のメルトイインデックスが3以

下であることが好ましい。より好ましくはメルトインデックスが3乃至1の範囲にあることでありこの時シート又はフィルムの光沢及び透明性が最も良くなる。

本発明においてシートまたはフィルムの製造方法は特に限定しないが、生産性、経済性からTダイによる押出成形法が最も有利である。更にTダイ押出装置でシートを製造する場合、シートの引取装置として、表面を鏡面仕上げした2本乃至3本の冷却ロールを用いることがシート及び成形品の外観上好ましい。

従来Tダイ押出成形法で透明なシートを得るために、冷却ロールの温度を著しく低く保つ必要があり、技術的困難を伴っていたが、本発明においては引取機の冷却ロール表面温度を20℃～70℃に保持すれば好ましい結果が得られる。ロール表面温度が70℃以上になると透明性が悪くなり、好ましくない。

本発明の樹脂組成物より製造されたシートまたはフィルムを熱成形すると、従来得ることのでき

なかった高度な透明性と光沢を有する成形品が得られる。特に白く漏った感じが全く見られないのが、従来のポリプロピレン成形品と大きく異なる点である。

本発明の樹脂組成物から製造されたシートまたはフィルムの熱成形法としては、真空成形法、圧空成形法、マッチモールド成形法、プレス成形法等を含み、特に限定しない。熱成形の温度がポリプロピレンの融点以下である固相圧空成形においては、プラグを補助に用いる圧空成形法が好ましい。この場合成形温度は120℃～160℃の範囲にあることが好ましい。

熱成形の温度がポリプロピレンの融点以上であっても、本発明によれば固相圧空成形法による成形品と同等の透明性と光沢を有する成形品を得られる。さらに融点以上の温度で成形した場合は、固相成形法による成形品より耐熱性がすぐれている。

本発明の樹脂組成物による射出成形品は、従来のポリプロピレン樹脂によるよりも優れた表面光

沢と透明性を有することが特徴である。従来ポリプロピレン樹脂によって透明な射出成形品を得る試みは多くなされているが、金型の冷却による方法では、金型表面への結露を防ぐため特別の装置、工夫が必要とされる。またポリプロピレンは比容積の温度変化が大きいため金型を冷却しすぎるのは好しくない。本発明の樹脂組成物においては、金型を室温以上に保っても透明で光沢のある成形品が得られる。このため成形品のひけ、そりもなく、薄肉の成形品に特に適している。

本発明の樹脂組成物によるブロー成形品は従来のポリプロピレンブロー成形品よりも透明性と光沢に優れている。最近塩ビブロー成形品に代って、ポリプロピレンブロー成形品が水蒸気遮断性にすぐれていることから注目されている。ポリプロピレンを単独に用いるブロー成形品、さらに他の樹脂と組み合せて酸素透過性を改良した多層ブロー成形品の需要が拡大しているが、従来のポリプロピレンでは透明性、光沢が不足し、成形品の外観を著しく損ねている。本発明の樹脂組成物によるブ

ロー成形品は、従来のポリプロピレンブロー成形品の透明性、光沢を改良するとともに、剛性、無毒性、耐熱性等は何ら劣る点がない。本発明の樹脂組成物は多層ブロー成形においてもその特徴が良く生かされる。また延伸ブロー成形を行うとさらに好ましい結果が得られる。

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。融度の値はASTM D1003に準拠して測定した。また実際の透明性は必ずしも融度の数値とは一致しないため、目視評価として、透視感を透明性の評価に加えた。これは試験片から30mm離れて垂直に置かれた白色の紙に書かれた1mm方眼を識別できるものを○、線を引いてあるのがわかるがぼやけて見えるのを△、全く識別できないものを×とした。

またジベンジリデンソルビトールは分散を良くするため、低密度ポリエチレン80部、エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂20部に対し、ジベンジリデンソルビトール25部を加えて混練造粒し、マスター・バッカ化したものを使用した。

所定量を配合した樹脂はリボンブレンダーで混合し、特に明記しない限り、以下の方法で成形した。

シートは、コートハンガータイプシートダイを有する40mmの押出機 ($L/D = 24$, CR = 3.3) で溶融押出し、60℃に温調した3本ロール引取機で引取った。

熱成形は圧空・真空成形機で行い、固相圧空成形はプラグを補助に使用し、シート温度135~160℃の間で、真空成形は170~175℃で成形した。

プロー成形品はホットバリソン方式の双頭切換式65mmのプロ成形機により、ポストン型ボトル(1000cc)金型で成形した。

射出成形は3オンス射出成形機で120mm×3mmの円板を成形した。金型は40℃に温調した。

実施例1

プロピレンホモポリマー($M I = 0.5$)100重量部と、エチレンを7%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマー($M I = 2$)25重量部

重歛部とを混合して、押出シートを製造し、実施例1と同様に評価したところ、いずれも優れた透明性、光沢を示した。

実施例3

プロピレンホモポリマー($M I = 1$)100重量部と、エチレンを15%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマー($M I = 1$)15重量部と、ジベンジリデンソルビトールのマスター・バッチ1重量部とを混合して押出シートを製造し、実施例1と同様に評価したところいずれも優れた透明性と光沢を示した。

比較例1

実施例2で使用したプロピレンホモポリマー($M I = 1$)から押出シートを製造し、実施例1と同様に評価したところ、不透明で光沢もなかった。

比較例2

実施例1で使用したプロピレンホモポリマー($M I = 0.5$)100重量部と、ジベンジリデンソルビトールのマスター・バッチ1重量部とを混合し押出シートを製造した。このシートに対し実施例

特開昭54-4947(6)

と、エチレンを20%含むエチレン・プロピレンブロックコポリマー($M I = 1$)5重量部とジベンジリデンソルビトールを20%含むマスター・バッチ1重量部とを混合して、押出シートに成形した。このシートの密度は1.7.2% (厚み0.85mm)であり、透明性が優れていた。このシートを250℃の恒温槽に入れ、完全に溶融してから5分間保った後、室内へ取り出して冷却した。この空冷後のシートは遠景を見通せる透明性を有していた。

また押出シートをプラグアシスト固相圧空成形、又は溶融真空成形し、開口径100mm、底径75mm、深さ55mmのカップを成形したが、いずれも優れた透明性を有していた。結果を第1~3表に示す。

実施例2

プロピレンホモポリマー($M I = 1$)100重量部と、エチレンを3%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマー($M I = 7$)25重量部と、ジベンジリデンソルビトールのマスター・バッチ1

1と同様に評価したところ、押出シートの透明性、光沢は優れていたが、溶融徐冷すると透明性は全く失われた。また固相圧空成形では透明性は優れていたが、良品の得られる成形条件の幅が実施例1~3と比較して非常に狭く、成形性が悪かった。さらに真空成形では透明な成形品を得られなかつた。

第1表 シートの評価

	原反シート			溶融徐冷後のシート		
	厚み(mm)	密度(g)	透視感	厚み(mm)	密度(g)	透視感
実施例1	0.85	17.2	○	0.89	26.4	○
実施例2	0.85	14.8	○	0.88	39.5	○
実施例3	0.85	16.8	○	0.89	30.1	○
比較例1	0.85	56.0	×	0.87	63.3	×
比較例2	0.85	21.2	○	0.89	70.1	×

第3表 真空成形品の評価

第2表 プラグアシスト固相圧空成形品の評価

	測定箇所	厚み(mm)	曇度(%)	透視感
実施例1	壁	0.215	2.4	○
	底	0.402	9.0	○
実施例2	壁	0.238	3.1	○
	底	0.411	11.7	○
実施例3	壁	0.210	3.1	○
	底	0.452	14.2	○
比較例1	壁	0.213	21.7	△
	底	0.411	32.0	△
比較例2	壁	0.225	3.0	○
	底	0.445	9.7	○

	測定箇所	厚み(mm)	曇度(%)	透視感
実施例1	壁	0.250	9.0	○
	底	0.300	9.6	○
実施例2	壁	0.252	9.0	○
	底	0.210	7.8	○
実施例3	壁	0.246	11.0	○
	底	0.201	8.5	○
比較例1	壁	0.205	30.4	×
	底	0.215	34.0	×
比較例2	壁	0.220	15.0	×
	底	0.250	17.2	×

1字訂正

実施例4

プロピレンホモポリマー($M I = 2$)100重量部と、エチレンを7%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマー($M I = 2$)25重量部と、エチレンを10%含むエチレン・プロピレンプロックコポリマー($M I = 1$)5重量部と、ジベン

シリデンソルビトールのマスター・バッチ1重量部とを混合し、ブロー成形機でボトルを成形した。このボトルの壁から切り出した切片の曇度を測定したところ厚さ0.8mmで20.1%であり、透明性・光沢に優れていた。

比較例3

実施例4と同じプロピレンホモポリマーから、ブロー成形機でボトルを成形したが、このボトルは全く不透明であった。

実施例5

プロピレンホモポリマー($M I = 4$)100重量部とエチレンを3%含むエチレン・プロピレンランダムコポリマー($M I = 7$)30重量部と、エチレンを5%含むエチレン・プロピレンプロックコポリマー($M I = 5$)5重量部と、ジベンジリデンソルビトールのマスター・バッチ1重量部とを混合し、射出成形によって厚さ3mmの円板を成形した。曇度を測定したところ厚さ3.02mmで60.3%であり、遠景を見通せる透明性の良いものが得られた。

比較例4

実施例5と同じプロピレンホモポリマーで厚さ3mmの射出成形円板を成形した。曇度を測定したところ厚さ3.01mmで87.4%で、全く不透明であった。

特許出願人 住友ペークライト株式会社